

Change in Physical Properties of Inorganic Materials induced by Mechanochemical Effects and its Structural Analysis by X-ray Diffraction(メカノケミカル効果による無機物質の改質とX線回折による構造解析)

著者	柳 鎬 鎮
号	1322
発行年	1992
URL	http://hdl.handle.net/10097/10129

氏 名	リュウ 柳	ホ 鎬	ジン 鎮
授 与 学 位	博 士 （ 工 学 ）		
学位授与年月日	平成 4 年 11 月 11 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項		
最 終 学 歴	平成 元 年 2 月 ソウル国立大学工学研究科修士課程金属工学専攻修了		
学 位 論 文 題 目	Change in Physical Properties of Inorganic Materials induced by Mechanochemical Effects and its Structural Analysis by X-ray Diffraction (メカノケミカル効果による無機物質の改質とX線回折 による構造解析)		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 早稲田嘉夫 東北大学教授 中塚 勝人 東北大学教授 千田 侑 東北大学教授 齋藤 文良		

論 文 内 容 要 旨

粉碎・混合操作は実験室的にも、また、鉄工業、化学工業、医薬品工業等においても最も基本的な粉体を機械的に製造・混合する操作の一つである。一般に、粉碎・混合操作は物質粒子をただ単に細かくし、混合する操作だけではなく、物質の構造を変え、それに伴って物質の性質をも変化させる。粉碎操作、特に微粉碎操作が物質構造を変える原因となるのは、主として、へき開破壊による物質の結合状態の破壊に基づくものと考えられ、構造並びに物性変化の程度は物質の構造特性、実験条件、雰囲気等に強く依存する。このように、粉碎・混合操作による機械的エネルギーが物質の構造や性質（物理的、化学的）に変化をもたらす現象は、メカノケミカルリアクションとして知られている。粉碎などの機械的技術の進歩に伴い、メカノケミカルな現象、特に結晶化学的な研究は、新しい素材の開発において重要であると考えられている。今日、メカノケミカルな現象は、無機物質、有機物質、高分子物質等を対象として確認され、また、これが基礎的な興味は勿論、工学的にも大きな意義があると認められているが、その観点から行われた研究例は極めて少なく、総合的な一般原則が出来上がっている段階ではない。

メカノケミカルな現象は、例えば、粉碎機内で発現し、その効果は時間の経過とともに急激に減衰するのが一般的であり、効果の発現の程度をコントロールすることが新しい材料開発や粉碎過程で発現するさまざまな現象の機構解明において重要な課題の一つになっている。前述したように、

メカノケミカル現象は粉碎機などを利用して物質にある種の物理化学的变化をもたらすことが出来るが、そこで用いられる最も一般的な粉碎機は、ボールを媒体とした媒体粉碎機であり、それを利用したメカノケミカルな現象の発現の程度は物質に対する媒体の機械的外力の繰り返しが基本となる。このことから、粉碎機内における媒体の運動を正確に、かつ詳細に表示することはメカノケミカル効果の発現度合いをコントロールする上で重要となる。しかしながら、粉碎機内における媒体運動に関しては、従来より多くの研究例があるが、適切なセンサーや直接的ないしは間接的な観察法がないため、正確かつ詳細な媒体運動の表示は極めて不十分であった。これを克服する一つの手段としてモデルシミュレーションによる数値解析法がある。一方、メカノケミカル効果が発現する物質に着目すると、粉碎に伴う構造変化を原子・分子レベルで評価することや、表面における異種物質との結合状態の評価、あるいは熱処理におけるメカノケミカル効果の評価などを把握することが重要となっている。

このような観点から、本研究では、まず、媒体粉碎機内における媒体の正確な運動の表示をモデルシミュレーションにより解析し、2次元的な運動の評価を行った。その結果を踏まえて、粘土鉱物の単独粉碎による構造変化のX線回折法による解析、並びに混合粉碎を利用したファインセラミックスの合成に関する実験的検討を実施した。これより、メカノケミカル効果による無機物質の改質の工業的な適用性に対する資料を提供することの可能性について検討した。

第1章

本章においては、粉碎機、粉碎操作とそれに伴うメカノケミカルな現象に関する現状を総括し、特に無機物質を対象とした場合の問題点を指摘しながら、本研究の目的と意義を述べた。

第2章

本章においては、粉碎操作に最も一般的に用いられる転動ボールミルを対象として、メカノケミカルな現象の発現の程度を支配するボール（媒体）の運動を正確に、かつ詳細に表すためのモデルシミュレーションによる修正離散要素法（数値解析法）を提案し、写真観察結果との比較において、本数値解析法の妥当性を確認し、ボールの衝突頻度、衝突速度、衝突エネルギー分布などの表示を行った結果を述べている。特に本数値解析法ではKelvinモデルに対してHertzの接触理論を適用し、ボールの運動のより詳細な記述を図った。これより、従来不十分であった媒体運動の表示が高い精度で推算でき、メカノケミカル効果の制御のみならず粉碎機効率の改善においても本モデルシミュレーションが有効な手段であることを示した。

第3章

本章では、媒体運動としては基本的には同様な挙動をとるが、よりエネルギー密度の高い、強力な粉碎機（遊星ボールミル）を用いて、粘土鉱物の一種であるディッカイトの粉碎を行い、メカノケミカル効果として発現するディッカイト試料の構造変化（無定形化）をX線回折法により評価した結果について述べている。特に、X線回折法から得られる動径分布関数解析により、ディッカイ

トを構成する SiO_2 4 面体が破壊されないまま試料中に残留し、また、アルミニウム原子の環境構造変化を伴った形態で無定形化が進行するという、いわば原子・分子レベルのマイクロなスケールにおける構造変化のプロセスを明確にしている。

第 4 章

本章では、2 成分系原料から出発し、メカノケミカル効果を利用して耐熱衝撃性セラミックス（ムライト）を合成する場合のセラミックス原料粉体並びに焼結体組成、物性等に及ぼす粉碎効果に関する実験結果を述べている。すなわち、カオリナイトとギブサイトを遊星ボールミルにより混合粉碎し、焼結体原料粉体の特性を X 線回折、SEM、比表面積測定等により把握しつつ、熱処理を行い、焼結体を製造して、その組成、物性を X 線回折法、SEM 観察等により同定した。また、焼結体の熱膨張係数の測定等を行って、焼結体中のムライトの純度・組成、物性に及ぼす混合粉碎効果を検討した。その結果、遊星ボールミルによる混合粉碎処理がメカノケミカル効果に基づき、原料の原子・分子レベルに近い均一混合を促進し、低焼成温度で高純度のムライトが生成できること、また、それによって焼結体の熱膨張係数もある程度制御できること等を明らかにした。

第 5 章

本章では、遊星ボールミルによる 3 成分系原料の混合粉碎から、YBCO 系高温超電導セラミックスを製造する場合の粉碎産物の粉体特性並びに焼結体の超電導特性に及ぼす粉碎効果に関して実験的に検討した結果を記述している。すなわち、出発原料（ Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO ）を、化学量論比が $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ となるように調整して混合粉碎し、混合物の粉体特性を確認した後、それを十分な酸素雰囲気中で焼成して超電導セラミックスを合成した。これより X 線回折法、SEM 観察、EDX による分析、超電導特性の測定等を駆使し、焼成体の組織・組成や、臨界温度、同電流密度特性等に及ぼす混合粉碎の影響を明らかにした。その結果、粉碎産物である粉体特性については、第 4 章で得られた結果とほぼ同様であるが、焼結体の超電導特性については、臨界温度は粉碎処理の有無に関係なく約 90K という値が得られたが、臨界電流密度は 1 時間粉碎処理の場合が最も大きい値（約 $150\text{A}/\text{cm}^2$ ）が得られることを明らかにした。粉碎の進行が原料の均一混合を促進させ、メカノケミカル効果により速やかな固相反応を起こさせることに対してはある程度寄与しているが、逆に、超電導特性を支配する結晶粒界が多くなり、結果として臨界電流密度の向上を阻害する原因であることを示している。このような実験的事実は固相反応による YBCO 系超電導セラミックスの工業的製造プロセスの設計とその利用における粉碎操作の役割・限度と効果的利用に対する指針を与えたものである。

第 6 章

本章では、メカノケミカル効果による無機物質の改質と X 線回折による構造解析に関して得られた本研究結果を総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

固体の粉碎・混合操作において発現するメカノケミカル現象を工学的に利用する上で、発現する効果の程度を制御し、また、それを応用する技術を確立することが重要な課題の一つになっている。そのためには粉碎・混合機内における複雑な媒体運動を詳細に表示するとともに、メカノケミカル効果の発現機構を解明することが必要である。本論文は、メカノケミカル効果の発現の制御と、同効果の機構解明並びにそれを利用した混合粉碎による機能性セラミックスの固相合成に関する一連の成果を纏めたものであり、全編6章より構成されている。

第1章は緒論である。

第2章は、転動ボールミル内におけるボールの運動表示のための数値解析法を提案し、モデル実験との比較および解析結果を述べ、本数値解析法がメカノケミカル効果の制御を検討するための有効な手段であることを示している。

第3章は、遊星ボールミルを用いてディッカイトの粉碎を行い、同試料の無定形化機構を解明した結果について述べている。特に、ディッカイトの無定形化は、アルミニウム原子の環境構造変化によって進行するという、いわば原子・分子レベルのスケールにおける構造変化の機構を明確にしている。

第4章は、2成分系原料の混合粉碎を利用して、耐熱衝撃性セラミックス（ムライト）を合成する場合の粉碎効果について記述したものである。特に、原料の混合粉碎処理が、メカノケミカル効果に基づく原子・分子レベルに近い均一混合を促進し、低い焼成温度でも高純度のムライトが生成できること、また、それによって焼結体の熱膨張係数もある程度制御できること等を明らかにしている。

第5章は、3成分系原料の混合粉碎を利用して、Y-Ba-Cu-O系高温超電導セラミックスを製造する過程における粉碎効果について検討した結果を記述している。特に、粉碎の進行は、原料の均一混合と、固相反応の促進に寄与しているが、過度の粉碎は超電導特性を支配する結晶粒界を増加させ、臨界電流密度の向上を阻害する原因であるという重要な知見を得ている。

第6章は結論である。

以上、本論文は粉碎による無機物質のメカノケミカル効果の制御・発現機構を解明し、同効果を工学的に利用するための指針を与えたものであり、資源工学、素材工学の分野に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。